

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/014983 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 63/692,
C08J 7/04, C08L 67/02, D06M 15/507
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/001403
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-230506 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 互応化学工業株式会社 (GOO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒611-0043 京都府 宇治市 伊勢田町井尻58番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 前田 浩司
- (54) 代理人: 西川 恵清, 外(NISHIKAWA, Yoshikiyo et al.); 〒530-0001 大阪府 大阪市北区 梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-SOLUBLE FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN, RESIN COMPOSITION CONTAINING THE RESIN, AND FABRIC PRODUCT TREATED WITH THE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性難燃性ポリエステル樹脂、同樹脂を含有する樹脂組成物、および同樹脂組成物で処理された繊維製品

(57) Abstract: A water-soluble flame-retardant polyester resin which is obtained by subjecting a dicarboxylic acid ingredient, a glycol ingredient, an ingredient for imparting water solubility, and a reactive phosphorus compound to condensation or polycondensation so that the water-solubility-imparting ingredient accounts for 1 to 60 mol% of the sum of the dicarboxylic acid ingredient and the water-solubility-imparting ingredient. This polyester resin is soluble in solvents because it was obtained by imparting water solubility to a phosphorus-containing polyester which is halogen-free and excellent in flame retardancy, etc. Applicability can hence be improved and the problems concerning working atmospheres and environmental preservation which are attributable to solvents can be eliminated. When the polyester resin is used in the treatment of works such as fibers, PET films, etc., it does not deteriorate these works.

(57) 要約: 水性難燃性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを、水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で 1～60 モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させることにより得られる。このポリエステル樹脂は、非ハロゲン系で難燃性等に優れたリン含有ポリエステルを水性化することによって溶剤に溶解可能であるので、塗布性を改善するとともに、溶剤に起因する作業環境、環境保全の問題を解消できる。さらに、繊維やPETフィルム等の基材の処理に利用する場合でもこれらの基材を劣化させることがない。

WO 2004/014983 A1

明 細 書

水性難燃性ポリエステル樹脂、同樹脂を含有する樹脂組成物、および同樹脂組成物で処理された繊維製品

5 技術分野

本発明は、水系溶媒に分散又は溶解可能であり、且つリンを含有することにより難燃性が付与された水性難燃性ポリエステル樹脂、同ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物、および同樹脂組成物で処理された繊維製品に関するものである。

10 背景技術

優れた機械的性質および化学的特性を有するポリエステル樹脂は、種々の分野、例えば、衣料用繊維、磁気テープ、フレキシブルディスク等の磁気記録、写真、電気絶縁、ケーブルラッピング、コンデンサー、蒸着、粘着テープ、プリンターリボン、磁気カード、FRP等の離型、包装、農業等において幅広く利用されている。

15 ところで、火災防止の観点から、近年、合成繊維や各種プラスチック製品の難燃化への要請が強まっているが、従来のポリエステル樹脂は難燃性の点で改善の余地があった。そのため、例えば、ポリエステル製造時にハロゲン系有機化合物やアンチモン化合物等に代表される難燃化剤を添加することが提案された。

20 しかしながら、これらの難燃化剤は接炎時に有毒ガスを発生するという問題点がある。水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属化合物を添加してこの問題を解決することも提案されているが、難燃性を十分に改善するには多量の水和金属化合物を添加する必要がある。この場合、ポリエステル樹脂本来の優れた特性が低下、もしくは失われる恐れがある。

25 これらの問題を解決するために、ポリエステル製造時に難燃剤としてリン化合物を添加又は共重合する方法が提案されている。例えば、特開平6-16796号公報、特開2001-139784号公報、特開2001-163962号公報は、特定のリン化合物をポリエステル樹脂に共重合する方法を開示している。

これらのリン含有ポリエステル樹脂は、トルエン、キシレン等の汎用有機溶剤に難溶なものが多い。そのため、汎用有機溶剤を用いた繊維やPETフィルムの処理に使用されるリン含有ポリエステル樹脂の溶液、分散液を得るためには、極めて低い重合度が要求される。しかしながら、この場合、ポリエステル樹脂本来の特性の維持が困難になるという問題がある。

したがって、リン含有ポリエステル樹脂の重合度を高く保つことでポリエステル樹脂本来の特性を維持しつつ、繊維やPETフィルム等の基材処理において改善された塗布特性を発揮する樹脂の開発が望まれる。この要望を満足するために、ジオキサン、DMF、HFIP、OCP等の溶解性が高い有機溶剤を使用した場合は、作業環境の悪化と環境破壊が問題になる。さらに、これらの有機溶剤の使用は、繊維やPETフィルム等の基材を劣化させるという問題もある。リン含有ポリエステル樹脂は水に分散もしくは溶解されないので、溶剤として水系溶剤を用いることができない。

発明の開示

したがって、本発明の主たる目的は、非ハロゲン系で難燃性等に優れたリン含有ポリエステルに水性溶媒への溶解性を付与することにより塗布性を改善するとともに、溶剤に起因する作業環境の悪化と環境破壊の問題を解消し、更に繊維やPETフィルム等の加工基材に対する加工に用いる場合でもこれらの加工基材を劣化させることがない水性難燃性ポリエステル樹脂を提供することにある。

すなわち、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを、水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で1～60モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させて成ることを特徴とする。

この水性難燃性ポリエステル樹脂によれば、ポリエステル樹脂本来の優れた性質を保持しながら、優れた難燃性および水系溶媒への分散性又は溶解性が得られるので、改善された作業環境と環境保護の下で水系系処理を実施することができる。

本発明のさらなる目的は、上記した水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組

成物、特に難燃性に優れた皮膜を形成するための樹脂組成物を提供することにある。この樹脂組成物は、繊維製品の樹脂加工に特に好適に用いられ、被処理物である繊維に優れた難燃性、耐炎性等を付与することができる。さらに、ポリエステルフィルム表面処理に樹脂組成物を使用する場合は、ポリエステルフィルムに優れた難燃性、耐炎性等を付与することができる。

本発明の別の目的は、上記した樹脂組成物で処理された繊維製品を提供することにある。この繊維製品は、優れた難燃性と良好な皮膜特性を有する上記樹脂組成物の皮膜を有する。

本発明のこれらのおよびさらなる目的及び長所は、以下に説明する発明の最良の実施形態から明確になるだろう。

発明を実施するための最良の実施形態

以下に本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂、同樹脂を含有する樹脂組成物、および同樹脂組成物で処理された繊維製品の好ましい実施の形態を詳述する。

上記したように、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを、水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で1～60モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させて得られる。尚、ジカルボン酸成分及びグリコール成分には、水溶性付与成分及び反応性リン含有化合物に該当する材料は含まれない。

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を構成する成分の一つであるジカルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸を用いることができる。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェン酸、ナフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸等を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、直鎖、分岐及び脂環式のシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、アゼラ

イン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸等を用いることができる。

上記のジカルボン酸のほか、ジカルボン酸成分には、その無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のように、ジカルボン酸の誘導体であって後述するグリコール成分と反応してエステルを形成するもの、すなわち、ジカルボン酸のエステル形成性誘導体が含まれる。

これらの中でも、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、並びにコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸類が、反応の容易性、得られる樹脂の耐候性、耐久性等の点から好適である。特に、芳香族ジカルボン酸類のみを使用すること、もしくは芳香族ジカルボン酸類を主成分とすることが好ましい。

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を構成する成分の一つであるグリコール成分としては、例えば、エチレングリコール及びジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール等のポリエチレングリコール、並びにプロピレングリコール及びジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のポリプロピレングリコール、並びに1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、4, 4'-メチレンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

(ビスフェノールA)、ビスフェノールS等を用いることができる。

上記のグリコールのほか、グリコール成分には、これらのグリコールに対応するジアセテート化合物等のように、グリコールの誘導体であって前記ジカルボン酸成分と反応してエステルを形成するもの、すなわち、グリコールのエステル形成性誘導体が含まれる。

これらグリコール成分は1種又は2種以上を併せて使用することができる。これらの中でも、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、並びに1, 4-ブタンジオール等のブタンジオール類、1, 6-ヘキサジオール等のヘキサジオール類、1, 4-シクロヘキサジメタノール類、ネオペンチルグリコール及びビスフェノールAの使用が反応の容易性、得られる樹脂の耐久性等の点から好ましい。

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を構成する成分の一つである水溶性付与成分は、上記のジカルボン酸成分とグリコール成分のうちの少なくとも一方と反応して、水性難燃性ポリエステル樹脂の骨格構造の一部を構成する。また、水性難燃性ポリエステル樹脂の骨格中に水溶性付与成分に起因するイオン性の極性基が導入されるので、水性難燃性ポリエステル樹脂に親水性が付与され、水性難燃性ポリエステル樹脂は水系溶媒に分散又は溶解可能になる。

このような水溶性付与成分としては、例えば、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分、三塩基酸無水物や四塩基酸無水物等の3価以上の多価カルボン酸成分を用いることができる。

金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分としては、例えば、5-スルホイソフタル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 6-ジカルボン酸等のアルカリ金属塩を用いることができる。また、これらのエステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のような、他のグリコール成分と反応してエステルを形成するエステル形成性誘導体を用いても良い。尚、水性難燃性ポリエステル樹脂に良好な水分散性又は水溶性を付与するため、上記のアルカリ金属はナトリウム又はカリウムであることが好ましい。

このような金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を用いる場合、水性難燃

性ポリエステル樹脂中に金属スルホネート基を有効に残存させて、優れた親水性を付与することができる。特に、5-ソジウムスルホイソフタル酸又はそのエステル、例えば、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸を用いると、水性難燃性ポリエステル樹脂中にスルホン酸ナトリウム基を有効に残存させて、優れた親水性を付与することができる。

また、三価以上の多価カルボン酸成分である三塩基酸無水物、四塩基酸無水物等を用いて水性難燃性ポリエステル樹脂に水分散性もしくは水溶性を付与する場合は、縮合反応又は重縮合反応による水性難燃性ポリエステル樹脂の調製する際、多価カルボン酸に起因するカルボキシル基を骨格中に残存させた状態で反応を終了させ、その後この残存カルボキシル基を、例えば、アンモニア、アルカノールアミン、アルカリ金属化合物等の塩基性化合物で中和すれば、水性難燃性ポリエステル樹脂が水系溶媒に分散又は溶解可能になるように調製することができる。

三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、ヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメジン酸、メロファン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸、シクロプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、エタンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸を用いることができる。また、これらの無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のように、多価カルボン酸の誘導体であってグリコール成分と反応してエステルを形成するもの、すなわち、多価カルボン酸のエステル形成性誘導体を用いても良い。水性難燃性ポリエステル樹脂の三次元架橋をできるだけ防止し、重縮合反応後にカルボキシル基を有効に残存させるため、これらの中でも特に三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸の少なくとも一方を用いるのが好ましい。この場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂中にカルボキシル基を有効に残存させ、優れた親水性を付与することができる。

このような三価以上の多価カルボン酸成分、特に三塩基酸無水物、四塩基酸無水物の少なくとも一方を用いると、水性難燃性ポリエステル樹脂中にカルボキシル基を有効に残存させて優れた親水性を付与することができる。

また、水溶性付与成分は、上記の三価以上の多価カルボン酸成分、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分から選択される1種、或いは2種以上を併用することができる。

水溶性付与成分として、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を使用する場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂中に金属スルホネート基を有効に残存させて優れた親水性を付与することができる。金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分の使用量は、水性難燃性ポリエステルの調製時に用いる成分のうち、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して50モル%以下とすることが好ましい。特に良好な樹脂強度(例えば、引張破壊強さ)と共に、皮膜形成性組成物に用いる場合に特に良好な耐水性、耐久性を提供することができる。尚、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分の使用量の下限は特に制限されない。水溶性付与成分として金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分のみを用いる場合は、使用量をジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して1モル%以上、より好ましくは1~30モル%とすることにより優れた親水性を維持することができる。

また、水溶性付与成分として多価カルボン酸成分を用いる場合、その使用量は、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量中で40モル%以下とすることが好ましい。この場合は、製造工程における不必要な架橋反応を排除できる重合条件下で十分な重合度を得ることができる。この多価カルボン酸成分の使用量の下限は特に制限されない。尚、水溶性付与成分として多価カルボン酸成分のみを用いる場合は、使用量を1モル%以上とすることにより優れた親水性を維持することができる。例えば、3価以上の多価カルボン酸成分を単独で使用する場合は、水溶性付与成分を、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して5~40モル%使用することが好ましい。

また、水溶性付与成分の総使用量は、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して1~60モル%である。この範囲内とすることによって、水性難燃性ポリエステル樹脂に十分な水分散性若しくは水溶性を付与することができ、且つ良好な樹脂強度を維持することができる。

例えば、水溶性付与成分として、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と、

三塩基酸無水物、四塩基酸無水物等の多価カルボン酸成分を併用する場合、この水溶性付与成分の総使用量は、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して1～60モル%、好ましくは2～40モル%である。水溶性付与成分の配合量をこの範囲内となるように調整すると、水性難燃性ポリエステル樹脂を皮膜形成性組成物に用いる場合に、特に高い難燃性、耐久性等を得ることができる。例えば、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と、三塩基酸無水物及び四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方とを使用する場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂中に、金属スルホネート基又はカルボキシル基を有効に残存させて、優れた親水性を付与することができる。

尚、本明細書における水系溶媒とは、水単独のほか、水と親水性溶媒との混合溶媒を含む。親水性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブ及びブチルセロソルブ等のグリコールエーテル、シクロヘキサノンを用いることができる。

上記の水と親水性溶媒との混合溶媒において、水と親水性溶媒の比率は特に限定されない。ポリエステル樹脂液の安定性及び作業環境の安全性等を考慮すれば、混合溶媒中に0.1～50重量%の親水性溶媒を用いるのが好ましい。

尚、本発明のポリエステル樹脂において、多価カルボン酸成分を水溶性手段として用いる場合、例えば、アンモニア、アルカノールアミン等の塩基性化合物で中和することにより水系溶媒に分散又は溶解可能なものとなる。

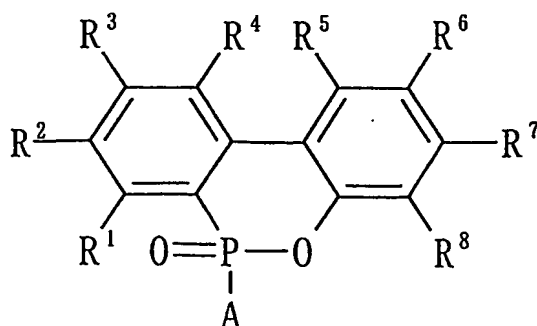
本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を構成する成分の一つである反応性リン含有化合物は、上記ジカルボン酸成分、グリコール成分、水溶性付与成分のうちの少なくともいずれかと縮合または重縮合可能である。具体的には、その分子中にエステル形成性官能基を有するものを用いることが好ましい。

上記のエステル形成性官能基とは、他のカルボキシル基又はヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成する官能基を意味する。すなわち、エステル形成性官能基は、他のカルボキシル基と反応してエステル結合を形成する官能基としてのヒドロキシル基、および他のヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成する官能基としてのカルボキシル基を含む。さらに、エステル形成性官能基は、カルボキシル基の無水物化、エステ

ル化、酸クロライド化、もしくはハロゲン化によって得られる誘導体、他のヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成するカルボキシル基のエステル形成性誘導基、ヒドロキシル基のアセテート化によって得られる誘導体、他のカルボキシル基と反応してエステル結合を形成するヒドロキシル基のエステル形成性誘導基を含む。特に、反応性リン含有化合物が、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種のエステル形成性官能基を含む場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂の製造工程において良好な反応性が得られ、水性難燃性ポリエステル樹脂を効率よく得ることができる。

また、反応性リン含有化合物は、その1分子中にエステル形成性官能基を1又は2個有することが好ましい。この場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂の製造時に不必要な架橋反応を排除するように重合条件を調整した場合にも、十分な重合度を有する水性難燃性ポリエステル樹脂を得ることができる。更に、反応性リン含有化合物がエステル形成性官能基を2個有する場合は、2個のエステル形成性官能基の両方がカルボキシル基もしくはヒドロキシル基である場合により良好な結果が得られる。

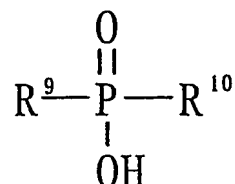
上記の反応性リン含有化合物としては、反応の容易性、および優れた難燃効果を考慮して、下記一般式 (I) 乃至 (III) で表される化合物の群から選択される少なくとも1種の化合物を使用することが好ましい。この場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂の調製時の反応性が良好で水性難燃性ポリエステル樹脂の製造効率が向上するとともに、特に優れた難燃効果が得られる。尚、得られる水性難燃性ポリエステル樹脂の良好な耐候性や、この水性難燃性ポリエステル樹脂から形成される樹脂組成物の皮膜の優れた安定性を提供するため、一般式 (I) で表される化合物の使用が最適である。



.... (I)

(式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。また、 A は水素原子又は有機基を示し、 $R^1 \sim R^8$ と同一であっても、異なっているもよい。但し、 $R^1 \sim R^8$ 並びに A のうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

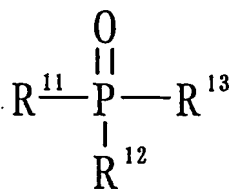
5



.... (II)

10 (式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 R^9 及び R^{10} の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

15



.... (III)

20 (式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 $R^{11} \sim R^{13}$ の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

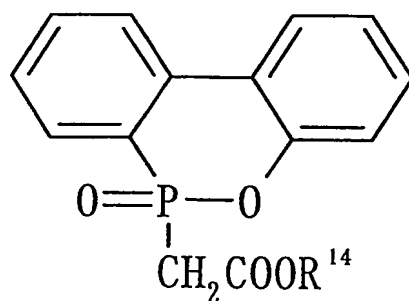
上記一般式 (I) ~ (III) に示す化合物としては、特に1分子中にエステル形成性官能基を1個又は2個有するものが好ましい。

25 ここで、上記一般式 (I) ~ (III) における有機基として、適宜の置換基とすることができ、炭素数1 ~ 1000の1価の有機基とすることが好ましい。例えば、1価の有機基は、アルキル基、アルケニル基等の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基等の脂環族炭化水素基、アリール基等の芳香族炭化水素基、アラルキル基等の炭化水素基、

並びにカルボキシル基、アルキルオキシ基等を含む。また、これらの基は、そのなかに官能基を含んでもよい。例えば、エステル形成性官能基（カルボキシル基、ヒドロキシル基並びにこれらから誘導されるエステル形成性誘導基）を含む置換基を有していてもよい。ただし、既述のように、1分子中に存在するエステル形成性官能基の数は1又は2個であることが好ましい。

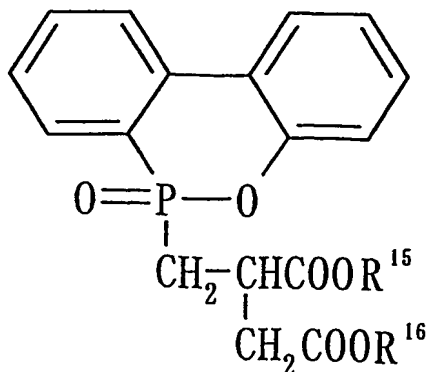
上記一般式 (I) で表される化合物は、1個又は2個のエステル形成性官能基を有機基であるA中に有することが望ましい。なお、上記一般式 (I) で表される化合物において、 $R^1 \sim R^8$ が水素原子であり、かつAがエステル形成性官能基としてヒドロキシル基、カルボキシル基又はこれらから誘導されるエステル形成性誘導基を1個又は2個有することが特に好ましい。この場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂の調製時における反応性を改善できるとともに、得られる水性難燃性ポリエステル樹脂の良好な耐候性、および水性難燃性ポリエステル樹脂から形成される樹脂組成物の皮膜の優れた安定性を達成することができる。

一般式 (I) で表される反応性リン含有化合物として、下記化学式 (a) ~ (e) で表される化合物を使用することが特に好ましい。



.....(a)

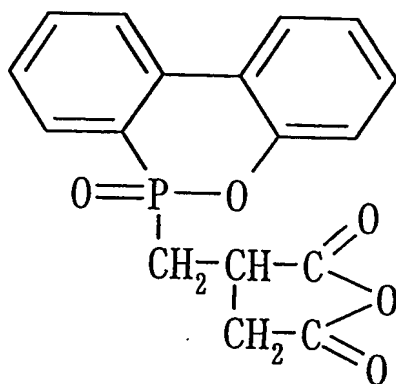
(式中、 R^{14} は水素原子又は炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)



.....(b)

(式中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示し、 R^{15} 及び R^{16} は同一のものでも異なるものでもよい。)

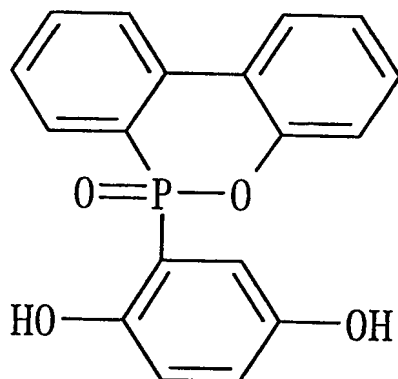
5



10

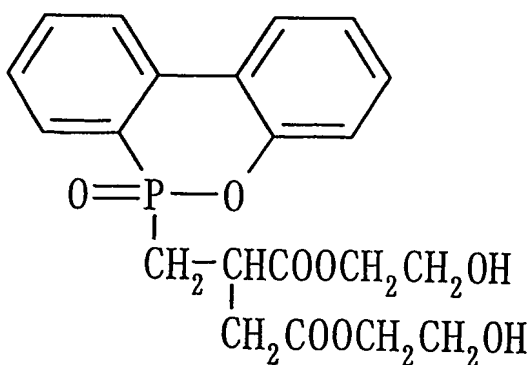
.....(c)

15



.....(d)

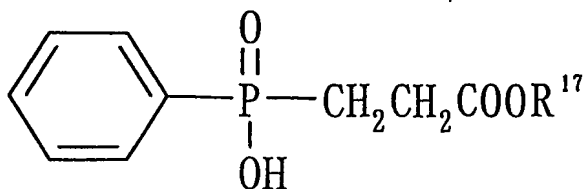
20



25

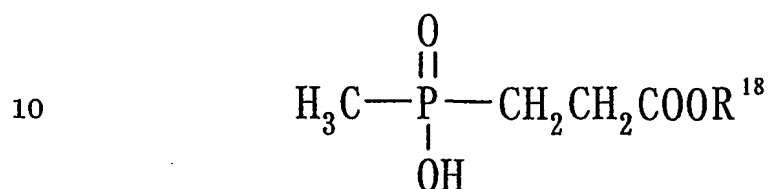
.....(e)

一般式 (II) で表される反応性リン含有化合物として、下記化学式 (f) および (g) で表される化合物を使用することが特に好ましい。



5(f)

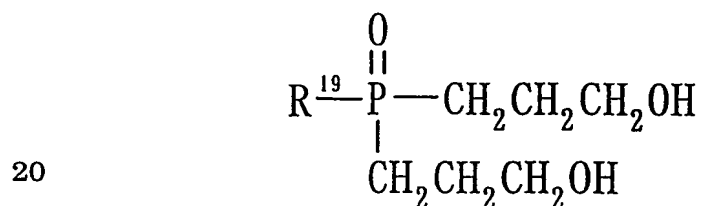
(式中、 R^{17} は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)



.....(g)

(式中、 R^{18} は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

15 一般式(III)で表される反応性リン含有化合物として、下記化学式(h)で表される化合物を使用することが特に好ましい。



.....(h)

(式中、 R^{19} は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

25 また、反応性リン含有化合物は、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を製造する際にメタノール、エタノールなどの1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの2価アルコールに溶解もしくは分散させて反応系に添加するのが好ましい。

本発明において反応性リン含有化合物の使用量は、得られる水性難燃性ポリエステル樹脂中における反応性リン含有化合物に由来するリン原子の含有量が、水性難燃性ポリエステル樹脂の全量に対する重量比率で300ppm以上、特に500ppm以上であることが好ましい。この反応性リン含有化合物の使用量の上限に特に限定はない。しかしながら、上記のリン原子の含有量が100000ppm以下となる範囲で配合することが好ましい。この場合は、水性難燃性ポリエステル樹脂の樹脂特性を低下させることなく、水性難燃性ポリエステル樹脂に特に優れた難燃性を付与することができる。

また、本発明の必須成分であるジカルボン酸成分、グリコール成分、水溶性付与成分、並びに反応性リン含有化合物の配合量は、各成分に含まれるカルボキシル基及びそのエステル形成性誘導基の総数と、ヒドロキシル基及びそのエステル形成性誘導基の総数とが、モル比率で1:1~2.5の範囲となるように配合することが好ましい。

また、水性難燃性ポリエステル樹脂を調製する際には、分子量を調整するために、公知の多官能性化合物、例えば、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジメチロールブタン酸、3官能性カルボン酸などを適量用いることも好ましい。特に反応性リン含有化合物としてその官能基（エステル形成性官能基）が1個のものを用いる場合は末端停止剤として作用することがあるので、上記の多官能性化合物を適宜併用するのが好ましい。

また、上記以外の反応成分として、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、1価の脂肪族アルコール等を併せて用いてもよい。

次に、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂の製造方法の一例を紹介する。本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とグリコールを用いる直接エステル化反応、或いはジカルボン酸のエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル交換反応である第1反応と、この反応生成物を重縮合させる第2反応とにより製造することができる。

以下に、ジカルボン酸ジエステルとグリコールとのエステル交換反応である第1反応と、この反応生成物を重縮合させる第2反応とでなる製造方法について詳細に説明する。第1反応においては、全ての反応成分を最初に一括して配合してもよい。この場合

は、エステル交換反応は、例えばジカルボン酸ジエステルとグリコール化合物と反応性リン含有化合物とを反応容器に加え、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で、 $150 \sim 260^{\circ}\text{C}$ まで徐々に昇温加熱してエステル交換反応を行なう。尚、反応性リン含有化合物等は、エステル重縮合反応時に添加してもよい。

5 第2段の重縮合反応は、例えば、 6.7 hPa (5 mmHg) 以下の減圧下、 $160 \sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で行なう。このようにして、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂が得られる。なお、エステル交換反応及び重縮合反応において、任意の時期に触媒として、従来公知のチタン、アンチモン、鉛、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガ、アルカリ金属化合物等を用いてもよい。

10 具体例として、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル(DMT)を、グリコール成分としてエチレングリコール(EG)を用いる場合、DMTとEGとのエステル交換反応(第1反応)により、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート(BHET)が生成し、このBHETを重縮合(第2反応)させることによりポリエチレンテレフタレートが生成する。尚、上記のジカルボン酸成分及びグリコール成分以外の成分は、上記第1反応の当初から第2反応終了に至るまでの任意の時期に添加することができる。尚、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を上記以外の公知のポリエステル製造方法に基づいて製造しても良い。

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は、種々の用途に使用することができる。特に、難燃性、耐久性等に優れ、かつ水系溶媒に分散又は溶解可能であるという特徴に基づいて、皮膜形成用の樹脂組成物に好適に用いられる。この場合、水性難燃性ポリエステル樹脂は、数平均分子量(number-average molecular weight)が $5000 \sim 50000$ であることが好ましい。この数平均分子量が 5000 以上の時、水性難燃性ポリエステル樹脂の耐久性及び耐水性が特に優れたものとなり、また、耐加水分解性の向上において十分な効果が得られる。またこの数平均分子量が 50000 以下であれば、皮膜形成用樹脂組成物として水系溶媒に分散又は溶解させた場合に、優れた溶液安定性を維持することができる。

また、水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物を皮膜形成に用いる場合、

水性難燃性ポリエステル樹脂は、より優れた難燃性、耐久性及び耐水性を付与すると共に、分散液もしくは溶液の長期保存安定性を改善するため、固有粘度を0.05～1.0の範囲内とすることが好ましい。固有粘度を0.05以上とすることにより、特に優れた強度を有するフィルムを得ることができる。また、固有粘度を1.0以下とすることにより分散液もしくは溶液の長期保存安定性を顕著に改善することができる。尚、固有粘度が0.12～0.9、特に0.2～0.9の範囲において最適な効果が得られる。

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物は、水系による塗布が可能であり、基材の加工処理を行う際の作業安全性及び環境保護性に優れている。なお、必要に応じて、例えば、浸透剤、難燃剤、静電気防止剤、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、分散助剤等の添加剤を加えてもよい。

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物を用いた繊維製品の加工処理方法としては、例えば、樹脂組成物を織物、編物、不織布、敷物、ウェブ等に浸漬、パディング、コーティング等により塗布する方法、経糸糊付け方法と同様のサイジング機を用いて糸条に塗布する方法、さらに処理された糸条を製織に供する方法等がある。

また、樹脂組成物でPET等のポリエステルフィルムを表面加工処理する場合は、例えば、PETフィルムを製造した後、樹脂組成物を塗布すればよい。また、PETを常法によりフィルム化する過程のいずれかの段階で、ポリエステルフィルムの表面に本発明の樹脂組成物を塗布してもよい。後者の場合、PETのフィルム化は、例えば、PETを乾燥後、溶融押し出しし、未延伸シートとした後、二軸延伸、次いで熱処理することにより行うことができる。樹脂組成物は、このいずれかの工程で、例えば浸漬法、カーテンコート法、グラビアコート法、ワイヤーバー法、スプレーコート法、リバースコート法またはダイコート法等によりフィルム表面に塗布することができる。

さらに、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物は、上記用途以外に、金属、ガラス、紙、木材等のコーティング剤、並びに電子基板等のオーバーコート剤、並びにアンカーコート剤、インクバインダー等の接着剤、並びにポリ塩化ビニル、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムの表面処理剤等の種々の用途に使用す

ることができる。

実施例

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。また、下記実施例1乃至7、比較例1乃至5のポリエステル樹脂の物性は以下の試験方法により測定した。

(1) 固有粘度の測定

10 o-クロロフェノールを溶媒とし、オストワルド粘度計にて20℃の条件下で固有粘度を測定した。

(2) 数平均分子量の測定

各試料を固形分について10mg/ミリリットルとなる様にTHF溶液を調製し、インジェクション量100マイクロリットルにて、下記測定条件により数平均分子量を測定した。

- 15 ・GPC測定装置：昭和電工（株）製SHODEX SYSTEM 11
 ・カラム：SHODEX KF-800P、KF-805、KF-803及びKF-801（いずれも昭和電工（株）製の4本直列移動層）
 ・THF流量：1ml/分
 ・カラム温度：45℃
20 ・検出器：RI
 ・換算：ポリスチレン

(3) 鉛筆硬度の測定

実施例及び比較例の各樹脂液を、各々フィルム形成用容器に流し込み60℃で48時間乾燥し、得られたフィルムを取り出した後、裏表各々105℃で12時間絶乾して
25 厚さ0.4mmの絶乾フィルムを得た。この絶乾フィルムを25℃で、55%RHで10時間保持して得られた試料について、鉛筆ひっかき試験法（JIS K 5400）に準拠して鉛筆硬度を測定した。

(4) 引張破壊強さ及び引張破壊時の伸び率の測定

実施例及び比較例の各樹脂液を、各々フィルム形成用容器に流し込み60℃で48時間乾燥し、得られたフィルムを取り出した後、裏表各々105℃で12時間絶乾して厚さ0.4mmの絶乾フィルムを得た。この絶乾フィルムを用いて200mm×15m
5 mの1号型試験片を作成し、25℃で、55%RHで100時間保持した後試験に供した。引張試験は抗張力試験機（（株）オリエンテック製RTC-1225）を用い、プラスチックフィルム及びシートの引張力試験法（JIS K 7127）に準拠して引張破壊強さ、引張破壊伸び率を求めた。

(5) 試験布の作成

- 10 ポリエステルトロピカル布に各樹脂液をパディング法にて加工し、105℃で5分間乾燥させ、180℃で2分間キュア処理して試験布を得た。

(6) 洗濯試験・燃焼性試験

- 15 家庭用電気洗濯機で合成洗剤2g/lを用いて、40℃で5分間、浴比1:50にて洗濯した後、すすぎ3分間および脱水をおこなった。このサイクルを洗濯1回として計10回選択を実施した（HL=10）。

そして、上記洗濯試験の試験前の試験布（HL=0）及び試験後の試験布（HL=10）のそれぞれについて、接炎法（JIS L 1091 D法）に準拠して燃焼性を測定した。

(7) 接着性試験

- 20 各樹脂液をPETフィルム（東レ製、「テترونルミラー タイプT」、厚み100μm）上に、乾燥後の皮膜の厚みが5μmとなるようにバーコーターを用いて塗布し、150℃で5分間乾燥した後、60℃で2時間エイジングし、更に25℃、55%RHで10時間保持して試料を得た。得られた各試料について、そのコート層に1インチ平方に基盤目が100になるようにクロスカットを行い、同一箇所について3回テープ
25 剥離テストを実施し、剥離した基盤目の個数により接着性を評価した。

接着性の判定基準は以下の通りである。

○：剥離した基盤目の数0以上10以下

△：剥離した基盤目の数 11 以上 20 以下

×：剥離した基盤目の数 21 以上

〔実施例 1〕

ジメチルテレフタル酸 242.7 重量部、ジメチルイソフタル酸 31.1 重量部、
5 5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸 59.3 重量部、エチレングリコール
198.6 重量部、上記した化学式 (e) で表される反応性リン含有化合物 18.9 重量
部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム 0.1 重量部を反応器に加え、得られた混合
物を常圧、窒素雰囲気中で攪拌しながら 200℃ に昇温した。次に、4 時間かけて反応
10 温度を 260℃ にまで徐々に昇温しエステル交換反応を終了させた。その後、250℃
で徐々に減圧し 250℃、0.67 hPa (0.5 mmHg) の条件下で 2 時間重縮合反
応を行い、固有粘度 0.40、数平均分子量 8200 の水性難燃性ポリエステル樹脂を
得た。

この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 重量部、及び水 75 重量部を溶解槽に加えて
攪拌し、温度 80～95℃ で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 2
15 5% 水溶液を得た。この溶液を用いて鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行な
い、また、上述のように作成した試験布の洗濯試験および燃焼性試験を行なった。結果
を表 1 に示す。

〔実施例 2〕

ジメチルテレフタル酸の配合量を 260.2 重量部、5-スルホン酸ナトリウムジ
20 メチルイソフタル酸 29.7 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして水性難燃性ポリ
エステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂の固有粘度は 0.39 であり、
数平均分子量は 7900 である。この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 重量部、水 65
重量部、エチレングリコールモノ t-ブチルエーテル 10 重量部を溶解槽に加え攪拌下、
温度 80～95℃ で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 25% 水溶
25 液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 3〕

ジメチルテレフタル酸 299.0 重量部、ジメチルイソフタル酸 31.1 重量部、

セバシン酸 161.8 重量部、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸 29.7 重量部、エチレングリコール 136.6 重量部、1,4-ブタンジオール 90.1 重量部、上記化学式 (e) で表される反応性リン含有化合物 18.9 重量部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム 0.1 重量部を反応器に加えたこと以外は、実施例 1 と同様に

5 して水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂の固有粘度は 0.37 であり、数平均分子量は 8000 である。この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 重量部、水 65 重量部、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル 10 重量部を溶解槽に加え攪拌下、温度 80~95℃で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 25% 水溶液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。

10 結果を表 1 に示す。

〔実施例 4〕

ジメチルテレフタル酸 217.5 重量部、ジメチルイソフタル酸 31.1 重量部、エチレングリコール 136.6 重量部、1,4-ブタンジオール 90.1 重量部、反応性リン含有化合物（上記化学式 (e) で示される反応性リン含有化合物） 18.9 重量部

15 及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム 0.1 重量部を反応器に加え、得られた混合物を常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら 200℃に昇温した。次に、4 時間かけて反応温度を 260℃にまで徐々に昇温しエステル交換反応を終了させた後、無水トリメリット酸 61.5 重量部を添加し、250℃で徐々に減圧し 250℃、0.67 hPa (0.5 mmHg) の条件下で 30 分間重縮合反応を行い、酸価 50.2、固有粘度 0.37、

20 数平均分子量 7700 の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。

この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 重量部、水 68.7 重量部、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル 5 重量部、25% アンモニア水 1.3 重量部を溶解槽に加え攪拌下、温度 80~95℃で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 25% 水溶液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1

25 に示す。

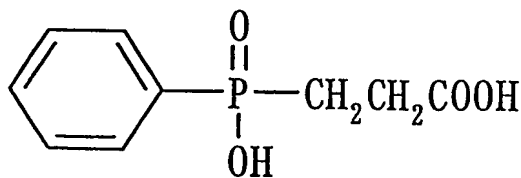
〔実施例 5〕

ジメチルテレフタル酸の配合量を 211.7 重量部とし、5-スルホン酸ナトリウ

ムジメチルイソフタル酸 8.9 重量部を加えたこと以外は実施例 4 と同様にして、酸価 47.1、固有粘度 0.38、数平均分子量 7600 の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 重量部、水 68.8 重量部、25%アンモニア水 1.2 重量部を溶解槽に加え攪拌下、温度 80~95℃で 2 時間かけて溶解させ、
5 水性難燃性ポリエステルの 25%水溶液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 6〕

ジメチルテレフタル酸 242.7 重量部、ジメチルイソフタル酸 31.1 重量部、
5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸 59.3 重量部、エチレングリコール
10 162.6 重量部、1,4-ブタンジオール 43.3 重量部、トリメチロールプロパン
13.4 重量部、反応性リン含有化合物（下記化学式 (i) で示される反応性リン含有化合物）4.2 重量部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム 0.1 重量部を反応器に加えたこと以外は実施例 1 と同様にして、固有粘度 0.39、数平均分子量 8100 の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 重量部及び水
15 75 重量部を溶解槽に加え攪拌下、温度 80~95℃で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステルの 25%水溶液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。



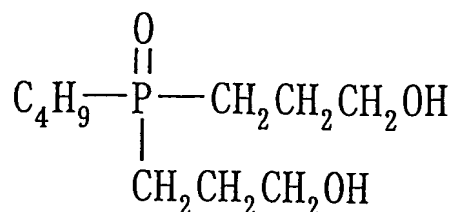
.....(i)

〔実施例 7〕

化学式 (e) で表される反応性リン含有化合物 18.9 重量部を下記一般式 (j) で
25 表される反応性リン含有化合物 9.7 重量部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、固有粘度 0.40、数平均分子量 8600 のリン含有ポリエステル樹脂を得た。このリン含有ポリエステル樹脂 25 重量部及び水 75 重量部を溶解槽に加え攪拌下、温度

80～95℃で2時間かけて溶解させ、リン含有ポリエステル樹脂の25%水溶液を得た。この溶液を使用して実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

5



.....(j)

〔比較例1〕

10

反応性リン含有化合物を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして、固有粘度0.40、数平均分子量8000の水溶性ポリエステル樹脂を得た。この水溶性ポリエステル樹脂25重量部及び水75重量部を溶解槽に加え攪拌下、温度80～95℃で2時間かけて溶解させ、水溶性ポリエステル樹脂の25%水溶液を得た。この溶液を使用して実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

〔比較例2〕

15

反応性リン含有化合物を使用しなかったこと以外は実施例4と同様にして、酸価49.6、固有粘度0.38、数平均分子量7800の水溶性ポリエステル樹脂を得た。この水溶性ポリエステル樹脂25重量部、水68.9重量部、エチレングリコールモノt-ブチルエーテル5重量部、25%アンモニア水1.1重量部を溶解槽に加え攪拌下、温度80～95℃で2時間かけて溶解させ、水溶性ポリエステル樹脂の25%水溶液を得た。この溶液を使用して実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

20

〔比較例3〕

25

ジメチルテレフタル酸を281.6重量部とし、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして、固有粘度0.41、数平均分子量8300のリン含有ポリエステル樹脂を得た。このリン含有ポリエステル樹脂は、水や水と親水性溶媒の混合溶媒に不溶であった。また、汎用溶媒としてトルエン、キシレンを用いて溶解を試みたが、安定な溶液を得ることができなかった。そこで、このリン含有ポリエステル樹脂20重量部、酢酸エチル20重量部及びo-クロロフェ

ノール 60 重量部を溶解槽に加え 75℃で 2 時間攪拌、溶解してリン含有ポリエステル樹脂の 20% 溶液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。尚、試験布作成の際、上記ポリエステル樹脂溶液中の溶剤の影響により、基布の変色が発生し、得られた加工布は平面性が不十分であり、寸法安定性が悪かった。

5 〔比較例 4〕

250℃、0.67 hPa (0.5 mmHg) の条件下で 30 分間重縮合反応を行ったこと以外は比較例 3 と同様にして、固有粘度 0.09、数平均分子量 3800 のリン含有ポリエステル樹脂を得た。このリン含有ポリエステル樹脂は水や水と親水性溶媒の混合溶媒に不溶であった。このリン含有ポリエステル樹脂 25 重量部、トルエン 60 重量部及びメチルエチルケトン 15 重量部を溶解槽に加え 75℃で 2 時間攪拌、溶解してリン含有ポリエステル樹脂の 25% 溶液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔比較例 5〕

比較例 1 で得られた水溶性ポリエステル樹脂水溶液 60 重量部、ノンネン R-49 (丸菱油化工業社製 水溶性リン系防炎剤) 25 重量部及び水 15 重量部を添加して不揮発成分 25% の水溶液を得た。この溶液を使用して実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

上記の結果から明らかなように、実施例 1～7 では、良好な皮膜性能と優れた難燃性を有する皮膜が得られた。尚、実施例 3 では鉛筆硬度及び引張破壊強さが他の実施例よりも低い、これは水性難燃性ポリエステルの調製時にセバシン酸を用いることにより意図的に皮膜の柔軟性を向上させたためである。これにより実施例 3 では引張破壊時の伸び率が大幅に向上した。

これに対して、比較例 1 や 2 では、反応性リン含有化合物が使用されていないので、実施例 1 や実施例 4 と同等の皮膜性能は有するものの、難燃性が乏しい。また、比較例 3 では水溶性付与成分を使用していないので、得られるポリエステル樹脂は水系溶媒に分散又は溶解させることができず、また汎用溶媒を用いても安定した溶液を得ることは

できなかった。さらに、酢酸エチルとオークロロフェノールを用いて樹脂組成物を調製しても十分な接着性を有する皮膜は得られなかった。

比較例 3 と縮重合反応時の反応条件が異なる比較例 4 においても、得られたポリエステル樹脂を水系溶媒に分散又は溶解させることができなかった。また、汎用溶媒を用いた場合には、溶液を得ることはできたが、皮膜の引張破壊強さが著しく低下すると共に難燃性も若干低下し、接着性も悪かった。

比較例 5 では、反応性リン含有化合物の代わりに添加型の水溶性リン系防炎剤を配合したものであるが、皮膜の引張破壊強さが著しく低下すると共に難燃性も低下し、また接着性も悪かった。

産業上の利用可能性

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂によれば、非ハロゲン系で難燃性等に優れたリン含有ポリエステルに水性溶媒への溶解性が付与されているので、改善された塗布性を提供することができる。また、有機溶剤等に起因する作業環境の悪化と環境破壊の問題を解消でき、繊維や PET フィルム等の加工基材に対する加工に用いる場合でも加工基材の劣化を防ぐことができる。

また、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物によれば、難燃性に優れた皮膜を形成することができるので、皮膜形成に使用することが好ましく、特に繊維製品の樹脂加工に好適であり、被処理物である繊維に優れた難燃性、耐炎性等を付与することができる。また、ポリエステルフィルム表面処理に樹脂組成物を使用する場合は、ポリエステルフィルムに優れた難燃性、耐炎性等を付与することができる。したがって、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物で処理された繊維製品は、優れた難燃性と良好な皮膜特性を有する樹脂組成物の皮膜を有する。

このように、本発明は、ポリエステル樹脂本来の優れた特性を維持しながら、ポリエステル樹脂に優れた難燃性を付与できるとともに、有機溶剤を使用した場合の作業環境の悪化や環境破壊の問題の解消と、被処理物の劣化の防止を達成できるといふ多くの長所を奏するものであり、産業上の利用価値の高いものである。

【表1】

[illegible]

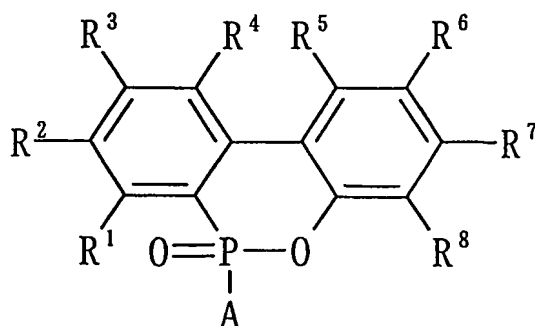
請求の範囲

1. ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを、水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で1～60モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させて成る水性難燃性ポリエステル樹脂。

2. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記反応性リン含有化合物に由来するリン原子の含有量は、300～100000ppmである。

3. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記反応性リン含有化合物は、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選択される少なくとも1種のエステル形成性官能基を有する。

4. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記反応性リン含有化合物は、下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種である：

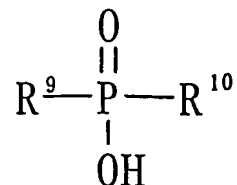


.... (I)

(式中、R¹～R⁸はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。また、Aは水素原子又は有機基を示し、R¹～R⁸と同一であ

っても、異なってもよい。但し、 $R^1 \sim R^8$ 並びにAのうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

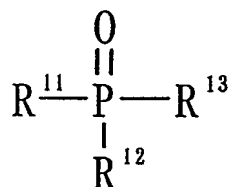
5



.... (II)

(式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 R^9 及び R^{10} の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

10



15

.... (III)

(式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 $R^{11} \sim R^{13}$ の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

20

5. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記水溶性付与成分は、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を含む。

25

6. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記水溶性付与成分は、三塩基酸無水物と四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含む。

7. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記水溶性付与成分は、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と、三塩基酸無水物及び四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含む。

5

8. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記水溶性付与成分は、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分として、5-ソジウムスルホイソフタル酸およびそのエステルうちの一種を含む。

10

9. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂において、上記水溶性付与成分は、三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸のうちの少なくとも一方を含む。

15

10. 請求項1に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物。

20

11. 請求項10に記載の樹脂組成物において、上記樹脂組成物は繊維加工用に調製される。

25

12. 請求項10に記載の樹脂組成物において、上記樹脂組成物は、ポリエステルフィルム表面加工用に調製される。

13. 請求項10に記載の樹脂組成物を用いて処理された繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/692, C08J7/04, C08L67/02, D06M15/507

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-109621 A (Kanebo, Ltd.), 25 April, 1995 (25.04.95), Column 1, lines 2 to 25; column 5, line 31 to column 6, line 18; column 7, lines 25 to 29 (Family: none)	1-5, 8, 10, 11, 13 6, 7, 9, 12

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2003 (03.04.03)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/692、C08J 7/04、C08L 67/02、D06M 15/507

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 7-109621 A (鐘紡株式会社) 1995.04.25、第1欄第2-25行、第5欄第31行-第 6欄第18行、第7欄第25-29行 (ファミリーなし)	1-5, 8, 10, 11, 13 6, 7, 9, 12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456